热力学基础习题课

○、基本要求

1、掌握热力学状态（平衡）和热力学过程（准静态、可逆）的基本概念。

2、掌握功、热量和内能的概念，理解热力学第一定律。

3、掌握理想气体各等值过程中状态参量和过程变量的计算方法，并能熟练计算循环过程（卡诺循环）的效率。

4、理解热力学第二定律的两种叙述，理解熵的基本涵义。

一、状态与过程

1、置于容器内的气体，如果气体内各处压强相等，或气体内各处温度相同，则这两种情况下气体的状态

(A)一定都是平衡态

(B)不一定都是平衡态

(C)前者一定是平衡态，后者一定不是平衡态

(D)后者一定是平衡态，前者一定不是平衡态

2、在下列说法中，哪些是正确的?

（1）可逆过程一定是准静态过程

（2）准静态过程一定是可逆的

（3）不可逆过程一定是非准静态过程

（4）非准静态过程一定是不可逆的

3、从统计的意义来解释：

不可逆过程实质上是一个____________

____

__________________的转变过程

一切实际过程都向着________________

_______________________的方向进行。

二、热力学第一定律

$$\boxed{\Delta E + W = Q}$$

$$\Delta E\left(T\right) = \nu C_{V,m}\left(T_2 - T_1\right)$$ (状态量)

$$W = \int p dV$$ (过程量)

$$Q = \nu C_m\left(T_2 - T_1\right)$$(过程量)

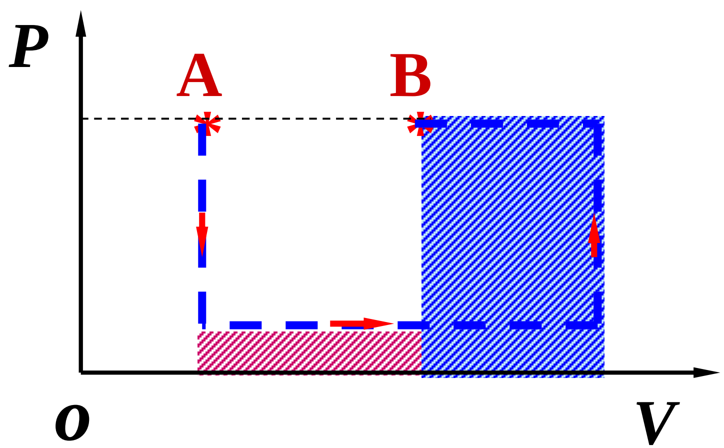
$$\boxed{dQ = dE + dW}$$

1、状态量和过程量

例 一定量的理想气体，由平衡态 A ⟶ B，则无论经过什么过程，系统必然：

A）对外作正功； B）内能增加；

C）从外界吸热； D） 向外界放热。



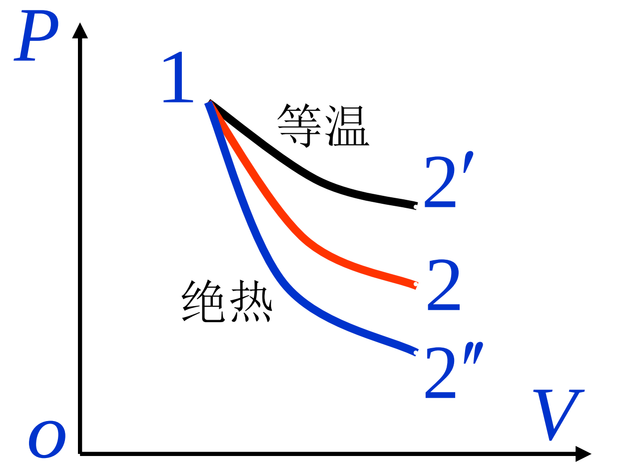
$$T_B > T_A$$

答：（ **B** ）

功和热量都是过程量，始末状态确定后，不同过程，功和热量是不同的；而内能是状态量只决定于始末状态，与过程无关 .

2、对P-V图的研究

图示，试判断$1 \rightarrow 2$过程中Q的正负



讨论：

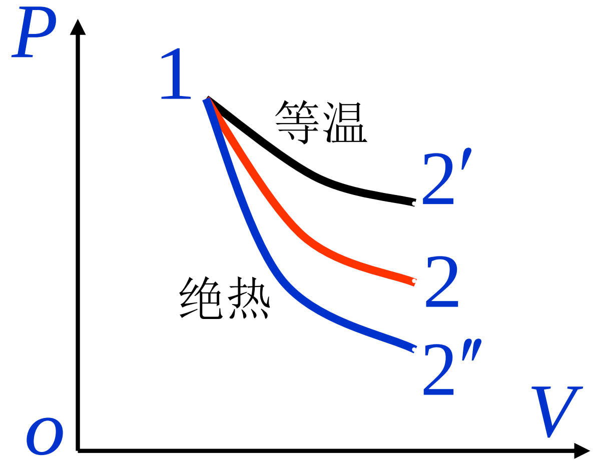
$1 \rightarrow 2$过程作功多少？$W > 0$

$1 \rightarrow 2$过程内能增加多少？

$\Delta E < 0$（为什么？）

那么$1 \rightarrow 2$过程热量的正负如何？

$Q = \Delta E + W$ 无法直接判断



从图上知道 $|\Delta E| < |\Delta E_{12''}|$ $\qquad W > W_{12''}$

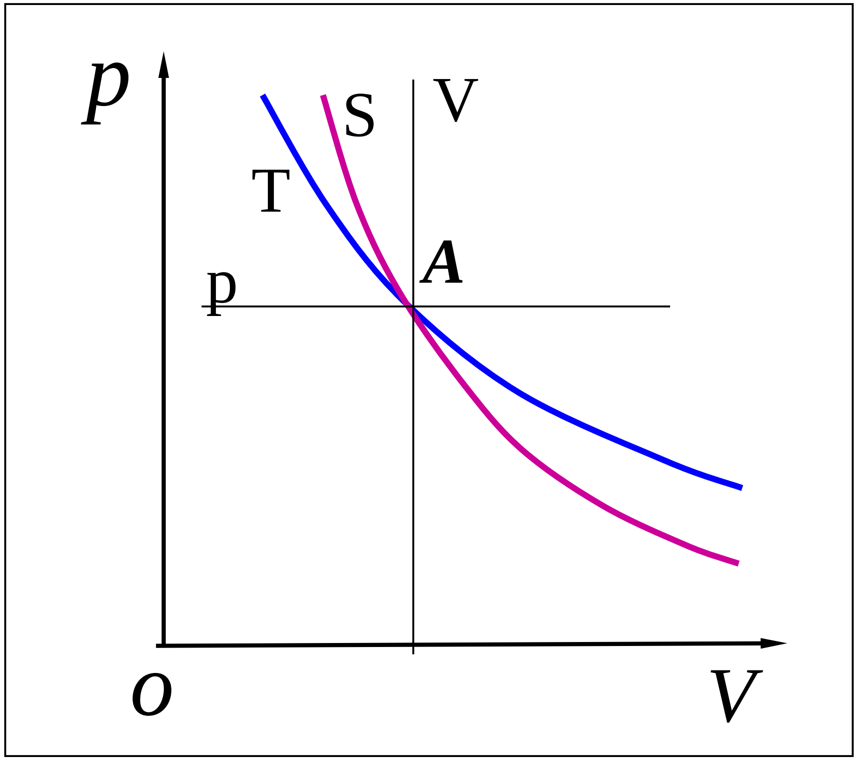
所以 $\qquad Q = \Delta E + W > \Delta E_{12''} + W_{12''} = 0$

$\therefore Q > 0$（吸热！）

三、热力学过程：多方过程

$$pV^n = Const.$$

多方指数n



等容V n=∞

绝热S n=γ

等温T n=1

等压p n=0

等值过程中 $\Delta E, W, Q$和 ΔS的计算

过程	ΔE	W	Q	ΔS
等体	$\nu C_{V,m}\Delta T$	0	$\nu C_{V,m}\Delta T$	$\nu C_{V,m} \ln\frac{T_f}{T_i}$
绝热	$\nu C_{V,m}\Delta T$	$-\nu C_{V,m}\Delta T$	0	0
等温	0	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\nu R\ln\frac{V_f}{V_i}$
等压	$\nu C_{V,m}\Delta T$	$p\Delta V$	$\nu C_{p,m}\Delta T$	$\nu C_{p,m} \ln\frac{T_f}{T_i}$

理想气体热容量

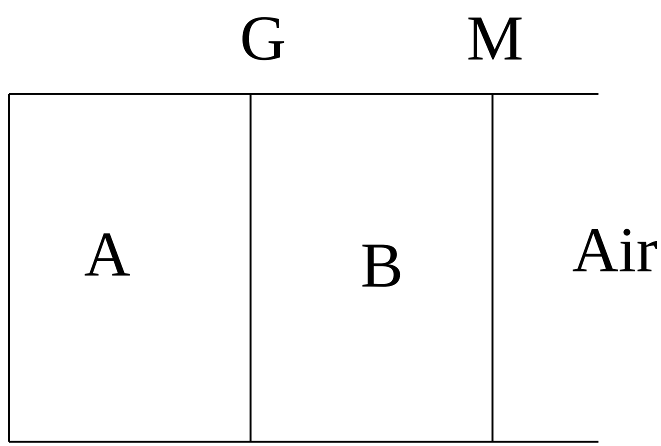
	单原子气体	(刚性)双原子/线型多原子分子气体	（刚性）立体多原子分子气体
自由度 i	$i=3$	$i=5$	$i=6$
$C_{V,m}=\frac{i}{2}R$	$C_{V,m}=\frac{3}{2}R$	$C_{V,m}=\frac{5}{2}R$	$C_{V,m}=3R$
$C_{p,m}=C_{V,m}+R$	$C_{p,m}=\frac{5}{2}R$	$C_{p,m}=\frac{7}{2}R$	$C_{p,m}=4R$
$\gamma=C_p/C_V$	$\gamma=\frac{5}{3}$	$\gamma=\frac{7}{5}$	$\gamma=\frac{4}{3}$

1、等压过程

证明：（1） $C_{p,m} = C_{V,m} + R$

（2） $Q_p : \Delta E : W = (i+2) : i : 2$

如图所示，一固定绝热隔板G，把封在可动活塞M里面的汽缸分为A、B两个部分。开始时这两个部分各装有相同P, V, T的同种理想气体，并与大气压强相平衡。然后对它们缓慢提供相同热量Q后，两者温度升高度数之比为$\Delta T_A:\Delta T_B=5:3$。问：（1）这是单原子还是双原子气体？（2）B室对外做功占所吸收热量多大百分比？



2、多方过程(polytropic process) $C_{n.m} = Const.$

$$pV^n = C$$

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W$$

$$\nu C_{n,m}\,\mathrm{d}T = \nu C_{V,\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T + p\,\mathrm{d}V$$

$$pV = \nu RT$$

$$p\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p = \nu R\,\mathrm{d}T = \frac{R}{C_{n,m} - C_{V,\mathrm{m}}}\,p\,\mathrm{d}V$$

$$np\,\mathrm{d}V + V\,\mathrm{d}p = 0$$

其中$n = 1 - \dfrac{R}{C_{n,m} - C_{V,\mathrm{m}}} = \dfrac{C_{n,m} - C_{p,\mathrm{m}}}{C_{n,m} - C_{V,\mathrm{m}}}$为多方指数

3、直线过程

$$p = p_0 + kV \qquad pV = \nu RT$$

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}Q &= \nu C_{V,m} dT + pdV \\
&= \frac{C_{V,m}}{R} \nu R dT + pdV \\
&= \frac{C_{V,m}}{R} (pdV + Vdp) + pdV \\
&= \frac{C_{p,m}}{R} pdV + \frac{C_{V,m}}{R} Vdp
\end{aligned}$$

$$dQ = \frac{C_{V,m}}{R}(\gamma p dV + V dp)$$

$$= \frac{C_{V,m}}{R}(\gamma p + V\frac{dp}{dV})dV$$

$$= \frac{C_{V,m}}{R}(\gamma\frac{p}{V} + \frac{dp}{dV})VdV$$

$$= \frac{C_{V,m}}{R}(k - k_S)VdV$$

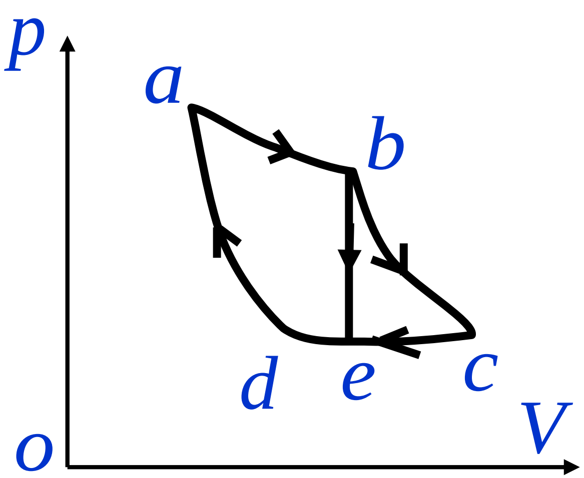
$$k = \frac{dp}{dV} \qquad k_s = (\frac{dp}{dV})_s = -\gamma\frac{p}{V}$$

四、循环过程

卡诺循环

（1）正循环 $\eta = \dfrac{W}{Q_1} = 1 - \dfrac{|Q_2|}{Q_1}$ $\eta = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

（2）逆循环 $e = \dfrac{Q_2}{W} = \dfrac{|Q_2|}{Q_1 - |Q_2|}$ $e = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2}$



图示ab为等温过程，bc和da为绝热过程，比较循环abcda和abeda的效率

$$\eta_{abcda} > \eta_{abeda}$$

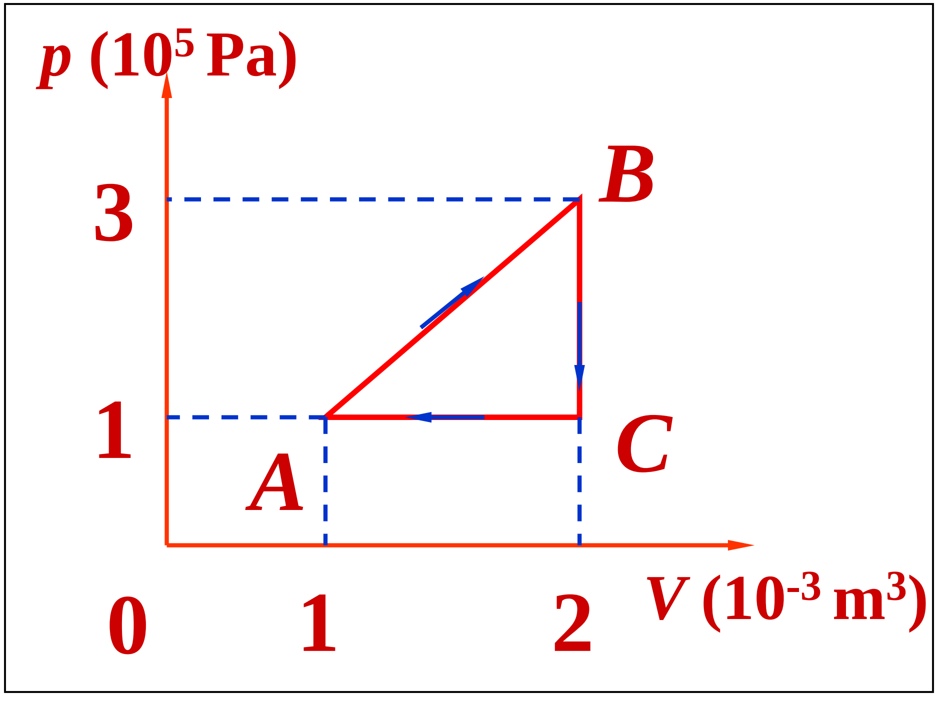
1、 摩尔数为ν=1的单原子分子理想气体，从初态A出发，经历如图循环过程，求:

（0）分别确定三个端点的状态参量(P, V, T, E)。分别在P-T图和V-T图上化出循环过程。

（1）各过程系统作功W、内能变化ΔE、吸热量Q和摩尔热容.

（2）整个循环过程系统对外作的总功及净吸热.

（3）该循环的效率.



解　A—B

$$W_{AB}=\frac{1}{2}(p_A+p_B)(V_B-V_A)=200\ \text{J}$$

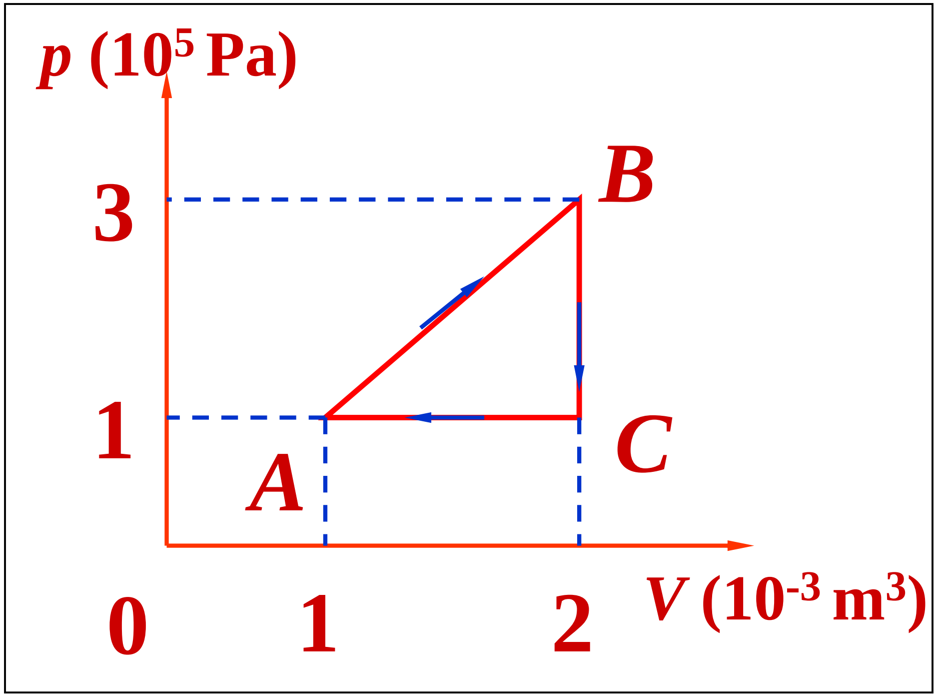
$$\Delta E_{AB}=\nu C_{V,m}(T_B-T_A)$$

$$=\nu\frac{3}{2}R(T_B-T_A)$$

$$=\frac{3}{2}(p_BV_B-p_AV_A)=750\ \text{J}$$

$$Q_{AB}=\Delta E_{AB}+W_{AB}=950\ \text{J}$$

$$Q_{AB}=\nu C_m\Delta T$$



B—C 等容

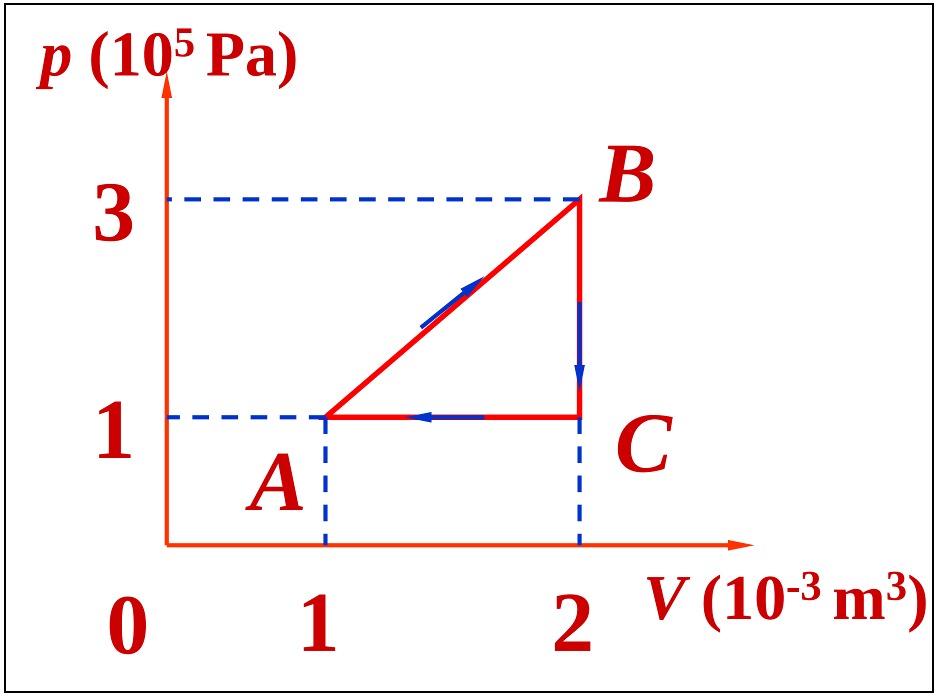
$$W_{BC} = 0$$

$$\Delta E_{BC} = \frac{3}{2}(p_C V_C - p_B V_B)$$

$$= -600 \text{ J}$$

$$Q_{BC} = \Delta E_{BC} + W_{BC}$$

$$= -600 \text{ J}$$



C—A 等压

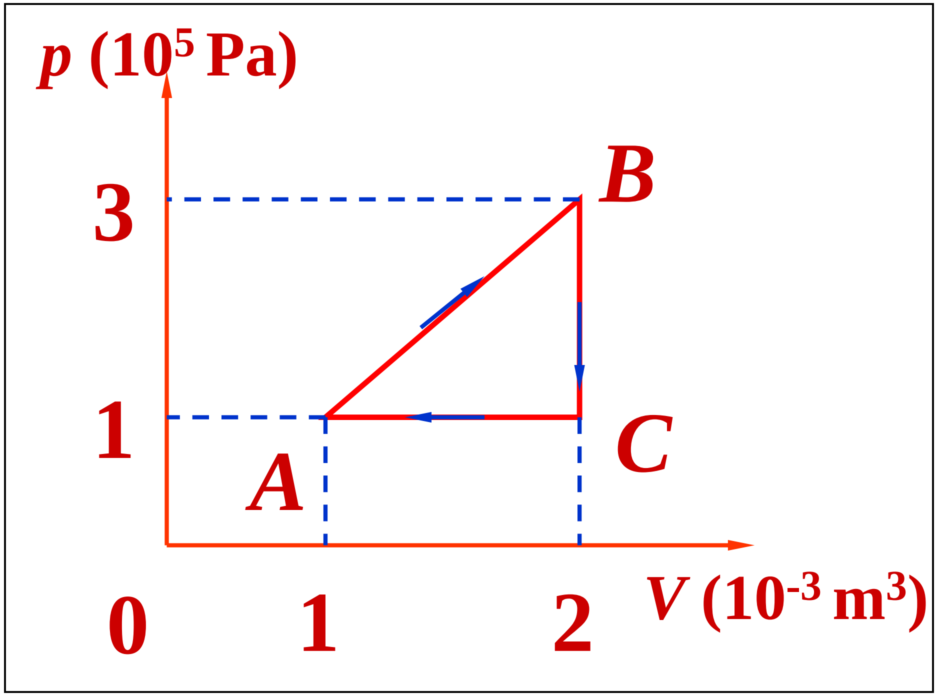
$$W_{CA}=p_A(V_A-V_C)=-100\ \mathrm{J}$$

$$\Delta E_{CA}=\frac{3}{2}(p_AV_A-p_CV_C)$$

$$=-150\ \mathrm{J}$$

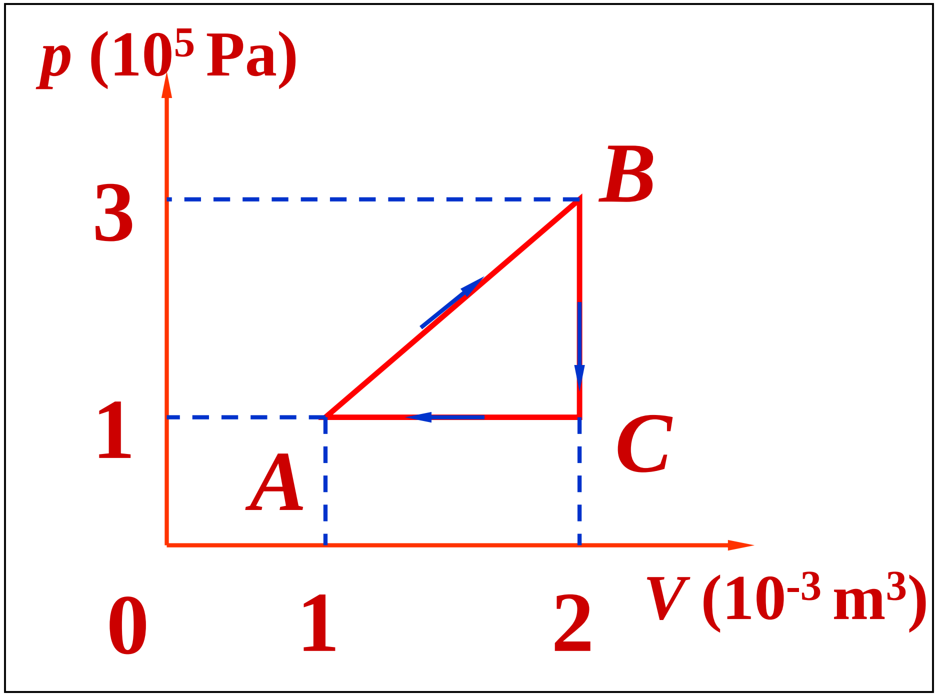
$$Q_{CA}=\Delta E_{CA}+W_{CA}$$

$$=-250\ \mathrm{J}$$

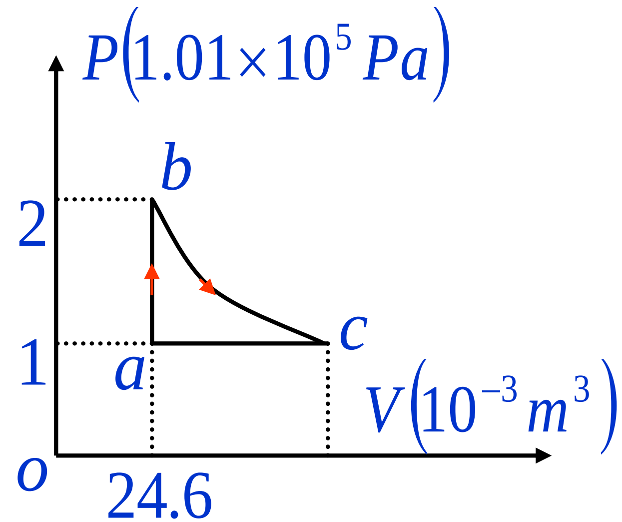


$$\eta = \frac{W}{Q_{吸}} = \frac{W}{Q_{AB}}$$

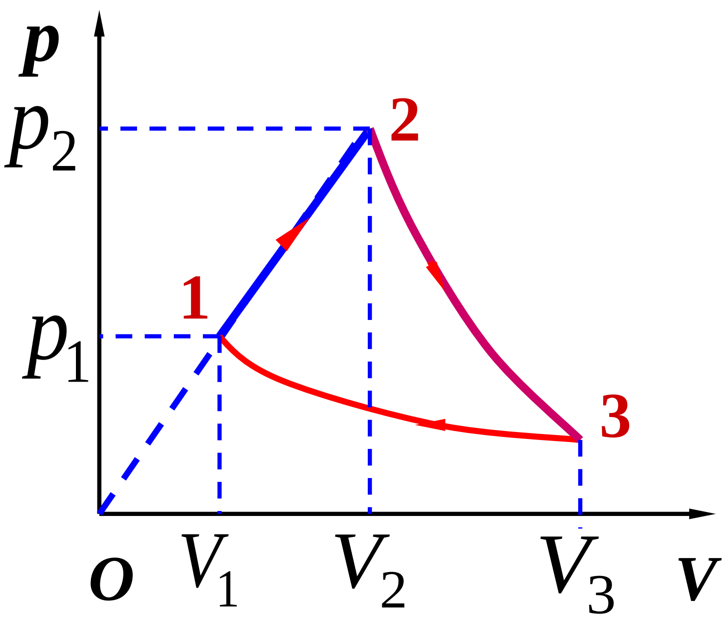
$$= \frac{100}{950} = 10.5\%$$



2、1mol氦气作如图循环，其中bc为绝热线，ab为等体线，ca为等压线，求循环效率



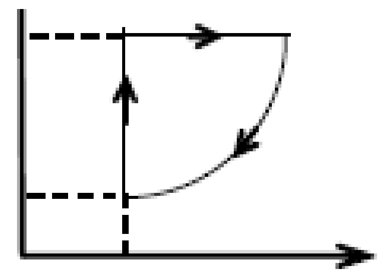
3 1mol 双原子分子理想气体经过如图的过程，其中 1— 2 为直线过程、2— 3 为绝热过程、3— 1 为等温过程.已知 T_1，$T_2 = 2T_1$，$V_3 = 8V_1$.求：1）各过程的功、热量和内能变化；2）此循环热机效率.



9．0203：1 mol 单原子分子的理想气体，经历如图所示的可逆循环，联结 ac 两点的曲线III的方程为 $p = p_0V^2 / V_0^2$， a 点的温度为 T_0

(1) 试以 T_0，普适气体常量 R 表示 I 、 II 、III过程中气体吸收的热量；

(2) 求此循环的效率。



五、热力学第二定律

开尔文　“其唯一效果是热全部转变为功的过程是不可能的”

克劳修斯　“热量不能自动的从低温物体传向高温物体”

可逆过程和不可逆过程

热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述是等价的，表明在自然界中与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的，开尔文表述指出了________________的过程是不可逆的，而克劳修斯表述指出了_____________的过程是不可逆的。

功变热　　　　　　热传导

根据热力学第二定律，可知下列说法中正确的有

(A) 功可以全部转换为热，但热不能全部转换为功

(B) 有规则运动的能量能够变为无规则运动的能量，但无规则运动的能量不能变为有规则运动的能量

(C) 热可以从高温物体传到低温物体，但不能从低温物体传到高温物体

(D) 气体能够自由膨胀，但不能自动收缩

(E) 不可逆过程就是不能向相反方向进行的过程

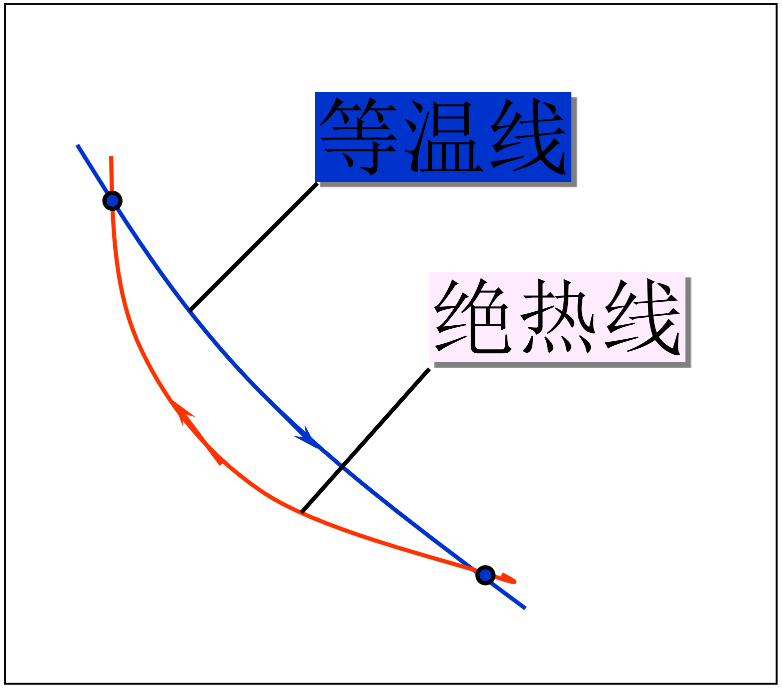
(F) 一切自发过程都是不可逆的

(G)一切热机的效率都只能够小于1

问：一条等温线与一条绝热线能否有两个交点？

答：不可能.

因为，若一条等温线与一条绝热线有两个交点，则两条曲线构成了一个循环过程，它仅从单一的热源吸热，且全部转换为功，热机效率达100%，违背了热力学第二定律的开尔文说法，所以不成立.



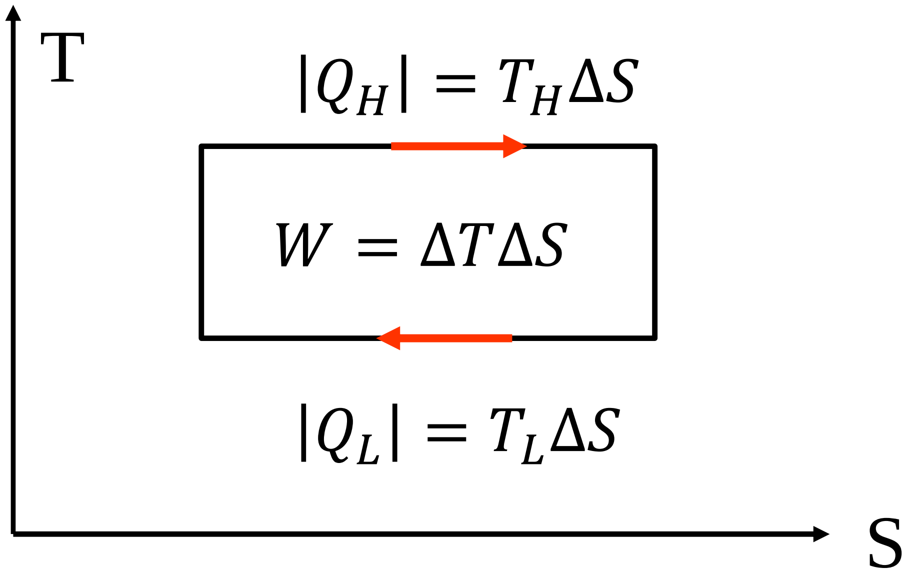
六、熵的计算与熵增加原理

$$S_2 - S_1 = \int \left(\frac{dQ}{T} \right)_{\text{可逆}} \qquad S = k \ln W$$

在孤立系统中 $\Delta S \geq 0$

理想气体向真空做绝热自由膨胀，则温度________，压强__________，熵__________。（填不变、增加、减少）

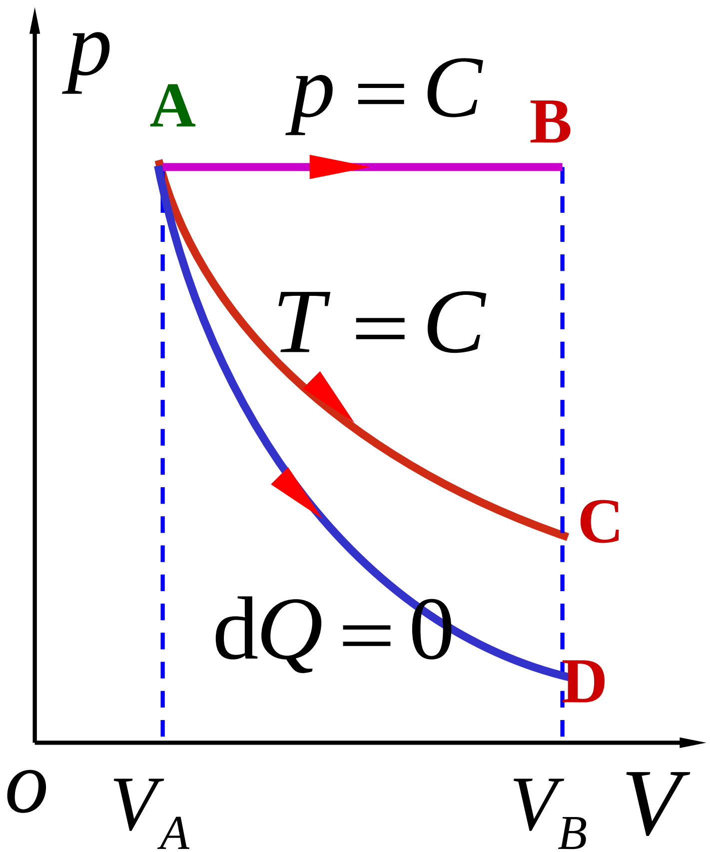
卡诺循环过程的温熵图（T-S图）



$$\eta = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

例 一定量的理想气体从体积 V_A 膨胀到体积 V_B 分别经过如下的过程，其中吸热最多的过程是什么过程？熵变最大的过程是什么过程？

（A−B等压过程；A−C 等温过程；A−D 绝热过程）



解 $\because W_{AB} > W_{AC} > W_{AD}$

$$\Delta E_{AB} > \Delta E_{AC} = 0 > \Delta E_{AD}$$

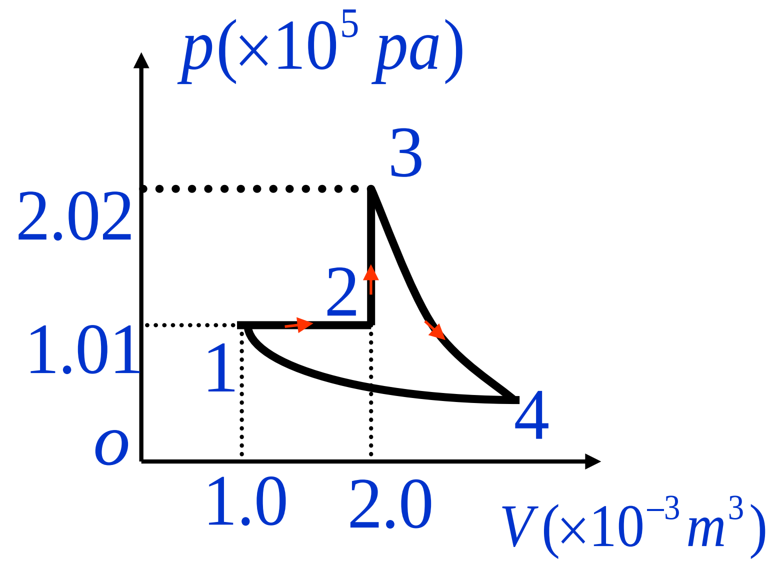
$$\therefore Q_{AB} > Q_{AC} > Q_{AD} = 0$$

$$\Delta S_{AB} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_B}{T_A} = \nu C_{p,m} \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_{AC} = \nu R \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_{AD} = 0$$

1、0.1mol氧气经历图示过程，其中3-4为绝热过程且 $T_1 = T_4$，计算各过程的 $\Delta E, W$, Q和 ΔS。



解：1→2为等压过程

$$W = p_1(V_2 - V_1) = 1.01\times10^2\,J$$

$$Q = \frac{m}{M}C_{P,m}(T_2 - T_1) = C_{P,m}\frac{P_1(V_2 - V_1)}{R}$$

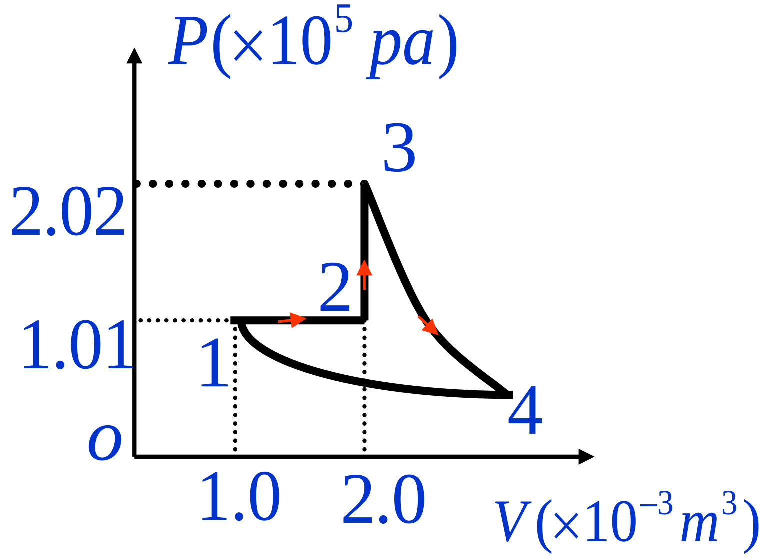
$$Q = 3.56\times10^2\,J$$

$$\Delta E = Q - W = 2.55\times10^2\,J$$

或

$$\Delta E = \frac{m}{M}C_{V,m}(T_2 - T_1) = C_{V,m}\frac{P_1(V_2 - V_1)}{R}$$

所以 $Q = \Delta E + W = 3.56\times10^2\,J$



2-3等体过程 $W = 0$

$$\Delta E = \nu C_{Vm}(T_3 - T_2) = C_{Vm}\frac{V_2(P_3 - P_2)}{R} = 5.06\times 10^2 J$$

$$Q = \Delta E = 5.06\times 10^2 J$$

3-4 绝热过程

$$W=-\Delta E=-\nu C_{Vm}\left(T_4-T_3\right)$$

由物态方程计算 T_3, T_4

$$T_4=T_1=\frac{P_1V_1}{0.1R}=1.22\times10^2\,K$$

$$T_3=\frac{P_3V_3}{0.1R}=4.88\times10^2\,K$$

$$\therefore W=-\Delta E=7.6\times10^2\,J$$

3-4 绝热过程

$$T_4V_4^{\gamma-1}=T_3V_3^{\gamma-1} \qquad T_3=4T_4$$

$$\frac{V_3}{V_4}=(\frac{T_4}{T_3})^{\frac{1}{\gamma-1}}=2^{-\frac{2}{\gamma-1}}=2^{-5} \qquad \frac{V_1}{V_4}=2^{-6}$$

4-1 等温过程

$$W=\int_{V_4}^{V_1}pdV=\nu RT_1\ln\frac{V_1}{V_4}$$

$$=-(6\ln 2)\nu RT_1$$

$$=-6\times0.693\times0.1\times8.315\times1.22\times10^2\,J$$

$$\therefore Q=W=-4.218\times10^2\,J$$

$$\Delta S_{12} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{p,m} dT}{T} = \nu C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \nu \frac{7}{2} R \ln 2$$

$$\Delta S_{23} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{\nu C_{V,m} dT}{T} = \nu C_{V,m} \ln \frac{T_3}{T_2} = \nu \frac{5}{2} R \ln 2$$

$$\Delta S_{34} = \int \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\Delta S_{41} = \int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dW}{T} = \int \frac{p dV}{T} = \int \frac{\nu R T \mathrm{d} V / V}{T} = \nu R \int \frac{dV}{V}$$

$$= \nu R \ln \frac{V_1}{V_4} = \nu R \ln 2^{-6} = -6 \cdot \nu R \ln 2$$

效率 $$\eta = 1 - \frac{6(\gamma - 1)\ln 2}{\gamma + 2} = 1 - \frac{2.4 \times 0.693}{3.4} = 51.07\%$$

$$Q_H = Q_p + Q_V = \nu C_{p,m}\left(T_2 - T_1\right) + \nu C_{V,m}\left(T_3 - T_2\right)$$

$$Q_L = \left|Q_T\right| = \nu R T_1 \ln\left(\frac{V_4}{V_1}\right) = \nu R T_1 \ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}\right]$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{\nu R T_1 \ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}\right]}{\nu C_{p,m}\left(T_2 - T_1\right) + \nu C_{V,m}\left(T_3 - T_2\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{(\gamma - 1)\ln\left[\left(\frac{V_3}{V_1}\right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1}\right)^{\frac{1}{\gamma - 1}}\right]}{\gamma\left(T_2 / T_1 - 1\right) + \left(T_3 / T_1 - T_2 / T_1\right)}$$